

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003 年 8 月 7 日 (07.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/063812 A1

(51) 国際特許分類: A61K 7/13

(21) 国際出願番号: PCT/JP02/00586

(22) 国際出願日: 2002 年 1 月 28 日 (28.01.2002)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 株式会社資生堂 (SHISEIDO COMPANY, LTD.) [JP/JP]; 〒104-8010 東京都中央区銀座 7 丁目 5 番 5 号 Tokyo (JP).

浜市都筑区 早瀬 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 落合 正敏 (OCHIALI, Masatoshi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区 早瀬 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 橋本 克夫 (HASHIMOTO, Katsuo) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区 早瀬 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 中間 康成 (NAKAMA, Yasunari) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区 早瀬 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 志村 光春 (SHIMURA, Mitsuharu); 〒150-0031 東京都渋谷区桜丘町 9-3 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 克典 (YOSHIDA, Katsunori) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区 早瀬 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 井上 東彦 (INOUE, Haruhiko) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横浜市都筑区 早瀬 2-2-1 株式会社資生堂 リサーチセンター (新横浜) 内 Kanagawa (JP). 木下 耕一 (KINOSHITA, Koichi) [JP/JP]; 〒224-8558 神奈川県横

(81) 指定国 (国内): KR, US.

添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 補正書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: HAIRDYE PREPARATION

(54) 発明の名称: 染毛料

(57) Abstract: A hairdye preparation which contains (A) 0.1 to 10.0 wt.% specific anionic surfactant of the long-chain acylsulfonic acid salt type, (B) 0.25 to 25.0 wt.% aliphatic alcohol, and (C) an acid dye and/or natural pigment. This hairdye preparation is stable even in a strongly acidic region (pH, 1.5 to 4.5) where it shows a dyeing effect. It has a moderate viscosity and gives a good use feeling. Furthermore, removal of the preparation after use does not require much labor.

(57) 要約:

(A) 特定の長鎖アシルスルホン酸塩型陰イオン性界面活性剤を 0.1 ~ 10.0 重量%、(B) 脂肪族アルコールを 0.25 ~ 25.0 重量%、および (C) 酸性染料および/または天然色素を含有する染毛料である。この染毛料は、染色効果を発揮する強酸性領域 (pH 1.5 ~ 4.5) であっても安定であり、適度な粘性を有し、さらに使用感触に優れ、かつ使用後の洗い落としにも手間がかからない。

WO 03/063812 A1

明細書

染毛料

技術分野

本発明は染毛料に関する。特に、安定性、使用感（滑らか感）、染着性に優れるとともに、使用後の洗い落としにも手間のかからない頭髮用酸性染毛料に関する。

背景技術

毛髪を染色するための染毛料は、例えば「白髪染め」や「おしゃれ染め」として広く用いられている。この染毛料には、毛髪を所望の色彩に染めるための色剤が当然に配合されているが、かかる色剤としては、酸性領域でその染毛効果を最もよく発揮する「酸性染料」が、安全性に優れるということから最も好適なものの1つとして挙げられる。特に、半永久的に染毛効果を持続させることを企図する「半永久染毛料」の色剤としてアゾ系の酸性染料がおもに用いられており、染毛料における酸性染料の必要性は大きい。

このような酸性染料を色剤として用いる染毛料である「酸性染毛料」は、使用時にpH領域を1.5～4.5という強酸性の領域に調整する必要がある。また上記酸性染料の他に、染着性、色あい等の点から天然色素も用いられるが、天然色素を配合する場合、毛髪への低刺激性等の点から酸性領域での使用が望まれ、かかる酸性領域において染着効果が発揮できるものが好ましく用いられる。このような酸性領域において、かかる強酸性の染毛料が使用時にたれ落ちて、毛髪以外のものに接触しないように、増粘剤を配合することが一般に行われている。

しかしながら、この強酸性領域のpHにおいて使用可能な増粘剤はかなり限定され、しかも強酸性領域で使用可能といわれている増粘剤でも、染毛料に配合する増粘剤としては必ずしも十分に満足し得るものではない。すなわち、現在酸性染毛料に用いられているおもな増粘剤としてはキサンタンガムが挙げられ（特公平2-32253号公報）、さらに、キサンタンガムに加え、改良剤としてベン

トナイトおよび／または架橋性ポリアクリル酸ナトリウムを併用する系が用いられてきた（特開平５－５１３０９号公報）。

しかし、従来知られているキサンタンガム配合の染毛料は、pH 4.5以上では安定ではあるものの、染色効果を発揮するpH 1.5～4.5の強酸性領域では粘度が著しく変化し、安定性に問題があった。また、流動性に乏しいことも否定できず、手にとってから頭に塗布する際に、一塊になってたれ落ちたり、毛髪において延ばしにくい傾向もあった。さらにはべたついた使用感を伴い、使用感触においても満足できるものではなかった。

そこで上述のようにベントナイトおよび／または架橋性ポリアクリル酸ナトリウムをキサンタンガムと併用する系が見出されて、上記の流動性に関して改良がなされたが、安定性の点で未だ問題が残り、さらに使用後の洗い落としに手間がかかる等の問題点も生じていた。

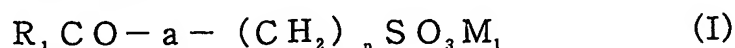
一方、毛髪に塗布し洗い流す製品には、毛髪に滑らかさを付与し、ばさつきを抑えるために、アルキルトリメチルアンモニウム塩等のカチオン性界面活性剤と長鎖アルキルアルコールの組合わせで調製されるリンスゲルが従来より配合されている。しかしながら酸性染毛料においては、染料がアニオン性であるために、カチオン性の成分が共存するとイオン性の複合体を形成し、処方中では不溶性の沈殿を生じる。そのため、酸性染毛料にはカチオン性リンスゲルの配合ができず、その結果、従来の酸性染毛料の使用感は、すすぎ時のきしみ感、乾燥後の毛髪のばさつきが問題となっていた。

本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、酸性染料の染色効果を発揮する強酸性領域（pH 1.5～4.5）であっても安定であり、適度な粘性を有し、さらに使用感触に優れ、かつ使用後の洗い落としにも手間がかからない染毛料を提供することを目的とする。

発明の開示

上記課題を解決するために本発明は、

(A) 下記一般式 (I)



(式中、 R_1CO- は平均炭素原子数10～22の飽和または不飽和の脂肪酸残基（アシル基）を示し； a は $-O-$ または $-NR-$ （ただし、 R は水素原子、または炭素原子数1～3のアルキル基を示す）を示し； M_1 は水素原子、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、アンモニウムまたは有機アミン類を示し； n は1～3の整数を示す）

で表される長鎖アシルスルホン酸塩型陰イオン性界面活性剤を0.1～10.0重量%、（B）脂肪族アルコールを0.25～25.0重量%、並びに（C）酸性染料および／または天然色素を配合してなる染毛料を提供する。

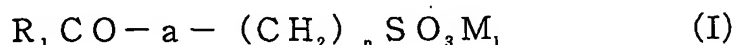
上記において、（A）成分：（B）成分＝1：2.5～1：50（重量比）であるのが好ましい。

また（A）成分としては、上記一般式（I）中、 a が $-O-$ を示す長鎖アシルイセチオン酸塩型陰イオン性界面活性剤、 a が $-NH-$ を示す長鎖アシルタウリン塩型陰イオン性界面活性剤、 a が $-N(CH_3)-$ を示す長鎖アシルメチルタウリン塩型陰イオン性界面活性剤が、好ましい態様として挙げられる。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明について詳述する。

本発明の染毛料において、（A）成分としての長鎖アシルスルホン酸塩型陰イオン性界面活性剤は下記一般式（I）で表される。



一般式（I）中、 R_1CO- は平均炭素原子数10～22の飽和または不飽和の脂肪酸残基（アシル基）を表す。 R_1CO として、 $C_{11}H_{23}CO$ 、 $C_{12}H_{25}CO$ 、 $C_{13}H_{27}CO$ 、 $C_{14}H_{29}CO$ 、 $C_{15}H_{31}CO$ 、 $C_{16}H_{33}CO$ 、 $C_{17}H_{35}CO$ 、ココヤシ脂肪酸残基、パームヤシ脂肪酸残基等が例示される。なお、 R_1CO は、安全性等の点から、その平均炭素原子数が12～22のものがより好ましい。

a は $-O-$ または $-NR-$ （ただし、 R は水素原子、または炭素原子数1～3のアルキル基を示す）を表す。これらは電子供与性基である。 a としては、 $-O-$ 、 $-NH-$ 、 $-N(CH_3)-$ が好ましい。

M_1 は水素原子、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、アンモニウムまたは

有機アミン類を表す。M₁として、例えばリチウム、カリウム、ナトリウム、カルシウム、マグネシウム、アンモニウム、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、タウリンナトリウム、N-メチルタウリンナトリウム等が挙げられる。

nは1～3の整数を表し、好ましくはn=2である。

(A)成分として、上記一般式(I)中、aが-O-を示す化合物、すなわち長鎖アシルイセチオン酸塩型陰イオン性界面活性剤としては、ココイルイセチオン酸塩、ステアロイルイセチオン酸塩、ラウリルイセチオン酸塩、ミリストイルイセチオン酸塩等が例示される。

上記一般式(I)中、aが-NH-を示す化合物、すなわち長鎖アシルタウリン塩型陰イオン性界面活性剤としては、N-ラウロイルタウリン塩、N-ココイルタウリン塩、N-ミリストイルタウリン塩、N-ステアロイルタウリン塩等が例示される。

上記一般式(I)中、aが-N(CH₃)-を示す化合物、すなわち長鎖アシルメチルタウリン塩型陰イオン性界面活性剤としては、N-ラウロイル-N-メチルタウリン塩、N-パルミトイル-N-メチルタウリン塩、N-ステアロイル-N-メチルタウリン塩、N-ココイル-N-メチルタウリン塩等が例示される。

中でも、(A)成分として、N-ステアロイル-N-メチルタウリン塩が特に好ましい。(A)成分は1種または2種以上を用いることができる。

(A)成分の配合量は、染毛料全量中、0.1～10.0重量%であり、好ましくは0.5～5.0重量%である。0.1重量%未満では、(B)成分である脂肪族アルコールの結晶析出により、安定性が低下し、またすすぎ時の滑らか感が得られず、一方、10.0重量%超では低粘度による、安定性、安全性の低下を生じる。

(B)成分としての脂肪族アルコールは、直鎖または分岐鎖のアルキル鎖を有する、炭素原子数12～22の脂肪族アルコールが好ましい。(B)成分としては、例えばラウリルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコール、ベヘニルアルコール、ミリスチルアルコール、オレイルアルコール、セトステアリルアルコール、硬化ナタネ油アルコール、ホホバアルコール等の直鎖アルコール

や、モノステアリルグリセリンエーテル（バチルアルコール）、2-デシルテトラデシノール、ラノリンアルコール、コレステロール、フィトステロール、ヘキシルドデカノール、イソステアリルアルコール、オクチルドデカノール等の分岐鎖アルコールなどが挙げられる。本発明では直鎖アルコールが好ましい。（B）成分は1種または2種以上を用いることができる。

（B）成分の配合量は、染毛料全量中、0.25～25.0重量%である。0.25重量%未満では低粘度による安定性の低下を生じ、一方、25.0重量%超ではすすぎ時に滑らか感が得られず、また毛髪への染色効果が低下する。

本発明では、（A）成分と（B）成分とがゲルを形成するが、このゲルが、従来のトリメチルアンモニウム型カチオン性界面活性剤と長鎖アルキルアルコール（＝脂肪族アルコール）とによるカチオン性リンスゲルに比べて極めて安定性が高いため、染毛助剤であるベンジルアルコール等の配合量をふやすことができる。その結果、従来よりもさらに染色力の強い製剤の調製が可能となる。

またこの（A）成分と（B）成分とが形成するゲルは陰イオン性であるため、後述する（C）成分である酸性染料や天然色素と複合体を形成することがなく、該（C）成分と安定に共存することができる。その結果、これまでにない滑らかな使用感で、安定性（特に粘度安定性）に優れ、かつ染着性に優れた染毛料を調製することが可能となった。

上記ゲルを効果的に形成するために、本発明では上記（A）成分と（B）成分は、（A）成分：（B）成分＝1：2.5～1：50（重量比）となるよう配合するのが好ましい。

（C）成分として、酸性染料は、染毛料に用いられ得るものであれば特に限定されるものでなく、ニトロ染料、アゾ染料、ニトロソ染料、トリフェニルメタン染料、キサンテン染料、キノリン染料、アントラキノン染料、インジゴ染料等が挙げられる。具体的には、例えば赤色2号、赤色3号、赤色102号、赤色104号、赤色105号、赤色106号、赤色201号、赤色220号、赤色227号、赤色230号、赤色231号、赤色232号、赤色401号、赤色502号、赤色503号、赤色504号、赤色506号、赤色602号、黄色4号、黄色5号、黄色6号、黄色202号、黄色203号、黄色402号、黄色403号、黄

色406号、黄色407号、橙色203号、橙色205号、橙色207号、橙色402号、緑色3号、緑色201号、緑色204号、緑色205号、緑色206号、緑色401号、緑色402号、青色1号、青色2号、青色202号、青色205号、紫色401号、褐色201号、黒色401号等が挙げられる。

このうち油性染料は、例えば赤色215号、赤色218号、赤色225号、橙色201号、橙色206号、黄色201号、黄色204号、緑色202号、紫色201号、赤色501号、赤色505号、橙色403号、黄色404号、黄色405号、青色403号である。

また天然色素は、染毛料に用いられ得るものであれば特に限定されるものでなく、例えばカロチノイド系、アントラキノン系、フラボノイド系（アントシアニン系、カルコン系、フラボン系）、ポルフィリン系、ジケトン系、ベタシアニン系、アゾフィロン系等が挙げられる。具体的には、アカネ色素、アナトー色素、パプリカ色素、クチナシ黄色色素、抽出カロチン、コチニール色素、ラック色素、赤キャベツ色素、シソ色素、紫コーン色素、エルダーベリー色素、ボイセンベリー色素、ブドウ果皮色素、ブドウ果汁色素、ムラサキイモ色素、ベニバナ黄色素、ベニバナ赤色素、コウリャン色素、タマネギ色素、カカオ色素、サンダルウッド色素、スピルリナ青色素、クロロフィル、ウコン色素、ビーレッド色素、紅麹赤色素、紅麹黄色素、クチナシ青色素、クチナシ赤色素等が例示される。これら天然色素を配合する場合、所望により有機酸、無機酸等を併用してpHを適宜調整することができる。

(C) 成分は酸性染料、天然色素の中から1種または2種以上を用いることができる。

(C) 成分の配合量は、染毛料全量中、0.001～2.0重量%が好ましい。0.001重量%未満では毛髪への染色効果が十分でなく、一方、2.0重量%超では手への汚着の度合いが増し、また安全性の低下を引き起こしがちとなる。

本発明では、上記(A)～(C)成分を必須成分として配合することにより、(C)成分が効果を発揮する低pH領域、例えばpH1.5～4.5程度の低pH領域においても、(A)成分と(B)成分とによるゲル形成により、極めて安定した粘度を維持することができ、使用性に優れるとともに、染毛性に優れた染

毛料が提供される。

本発明の染毛料は、粘度変化率が少なく、粘度安定性に優れる。具体的には、例えば本発明染毛料を 45℃ 温度下で 28 日間保存した後の粘度について、下記式で示す粘度の変化率で粘度の長期安定性を評価した場合、粘度の変化率 0.8 ~ 1 の長期粘度安定性に優れた染毛料を得ることができる。

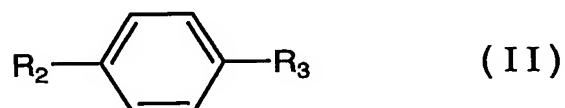
$$\text{粘度の変化率} = (\text{45℃、28日間保存後の粘度}) / (\text{製造1時間後の粘度})$$

なお、粘度は B 型粘度計で測定することができる。本発明の染毛料の系としての粘度は、2000 ~ 50000 m · P a s (25℃) 程度ものが好ましいが、50000 m · P a s 超でもかまわない。

本発明の染毛料には、上記必須成分に加え、所望によりさらに任意添加成分を配合することができる。

このような成分として、例えば、本発明染毛料の p H を強酸性領域に調整する p H 調整剤として有機酸、無機酸またはそれらの塩を好適に配合することができる。有機酸またはその塩としては、プロパン酸、ブタン酸、ブタン二酸、ペンタン酸、ヘキサン二酸、クエン酸、乳酸、酒石酸、フタル酸、L-グルタミン酸、グリコール酸、DL-グルタミン酸、タウリン、N-メチルタウリン、クエン酸三ナトリウム、乳酸ナトリウム等が挙げられる。無機酸またはその塩としては、炭酸、塩酸、硫酸、リン酸、塩化ナトリウム、塩化カリウム等が挙げられる。これらの中でも化粧品に汎用される乳酸、クエン酸、酒石酸、グリコール酸、およびこれらの塩類等が好適に用いられる。

また、酸性染料、天然色素の染着性のより一層の向上を図って、従来より用いられている染毛助剤を配合してもよい。このような染毛助剤としては、例えば下記一般式 (II)



(式中、R₂ は水素原子、メチル基またはメトキシ基を示し；R₃ は -CH₂OH 基、-CH₂CH₂OH 基、-CH(CH₃)OH 基、-CH₂CH₂CH₂OH 基、

—C(CH₃)₂OH基、—CH₂CH(CH₃)OH基、—CH(CH₃)CH₂OH基、—CH=CHCH₂OH基、—OCH₂CH₂OH基を示す)

で表される芳香族アルコール、1価脂肪族アルコール、多価脂肪族アルコール等が挙げられる。

芳香族アルコールの具体例としては、ベンジルアルコール、フェネチルアルコール、 γ -フェニルプロピルアルコール、ケイ皮アルコール、アニスアルコール、*p*-メチルベンジルアルコール、 α -ジメチルフェネチルアルコール、 α -フェニルエタノール、フェノキシエタノール等が例示される。中でも染着性効果等の点からベンジルアルコールが好ましい。

1価脂肪族アルコールの具体例としては、エタノール、ブタノール、イソプロパノール、シクロヘキサノール等が例示される。

多価脂肪族アルコールの具体例としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ジプロピレングリコール、ヘキシレングリコール、イソプレングリコール、グリセリン等が例示される。

上記以外にさらに、N-メチルピロリドン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、メチルカルビトール、エチルカルビトール等も用いられる。

これら染毛助剤は1種または2種以上を配合することができる。染毛助剤の配合量は、染毛料全量中、0.5～15重量%が好ましく、より好ましくは1～10重量%である。

さらに使用感のより一層の向上を図って非揮発性シリコーン系コンディショニング成分を配合してもよい。このような成分としては、例えばジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサンのほか、アミノ変性ポリシロキサン、ポリエーテルシリコーン等が好ましく用いられる。非揮発性シリコーンは通常、油剤として染毛料中に配合されるが、乳化物として用意される成分として配合してもかまわない。

なお、乳化物として添加する場合、機械分散されたものでも乳化重合されたものでもよく、その粒子径も特に制限なく用いることができるが、10nm～1mm程度が好ましい。シリコーンの性状は、オイル、ゴム、レジン、粉末のいずれでもよく、線状でも架橋型でもいずれでもよく、その粘性も特に制限されるもの

でない。

本発明の染毛料には、必要に応じて、上記以外にも、染毛料で一般に使用される他の成分を本発明の効果を損なわない範囲で使うことができる。このような成分としては、例えば、カチオン性界面活性剤、ラノリン誘導体、タンパク質誘導体、油性成分、保湿剤成分、生薬等の植物抽出物、カチオン性・アニオン性・非イオン性等の水溶性高分子、金属イオン封鎖剤、防腐剤、殺菌剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、着色剤、香料等が挙げられる。

また、本発明の染毛料の緩衝能は0.001～2.0 g当量/lであるのが好ましい。なお、ここでいう緩衝能とは、25℃における染毛料の10%水溶液のpHを初期の値から1上昇させるのに要する塩基の濃度を尺度として下記式により求められる値である。

$$\text{緩衝能} = d C_s / d p H$$

(式中、 C_s は塩基のイオン濃度 (g当量/l) を示す)

本発明の染毛料は一剤式の染毛料として好適に用いられ、ヘアマニキュアやカラーリンス等に応用できる。

実施例

以下に本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれによってなんら限定されるものでない。なお、配合量は重量%である。

(実施例1～16、比較例1～10)

下記表1～3、表4、表5、表6に示す組成の試料を常法により調製した。これら各試料を用いて、下記評価基準に従って、使用後の髪感触(滑らかさ)、すすぎ時の髪感触(滑らかさ)、安定性(粘度)、安定性(濁り、沈殿、分離)、皮膚への汚着の程度について評価を行った。結果を表1～3、表4、表5、表6に示す。

なお、表1～3、表4、表5、表6中、「ジメチルポリシロキサン乳化重合物(〃)」は、シリコーン粒子径200 nm、粘度100,000 c s (25℃)、有効分40重量%のものを用いた。

[使用後の髪感触(滑らかさ)]

日本人の平均的な太さ（直径およそ $70 \sim 90 \mu\text{m}$ ）の毛髪を、長さ 15 cm 程度にそろえて 10 g の束にしたものを用いた。

各試料 1 g を手で上記毛髪束に塗布した後、 40°C の水道水 300 ml の水浴中で2分間振盪してすすいだ後、湿度 50% 、温度 25°C にて一昼夜放置した後の毛髪束の感触を、パネル（ 20 名）が手で触り、下記評価基準により評価した。

（評価基準）

◎： 20 名中 16 名以上が、染髪前より滑らか感があると回答

○： 20 名中 $12 \sim 15$ 名が、染髪前より滑らか感があると回答

△： 20 名中 $8 \sim 11$ 名が、染髪前より滑らか感があると回答

×： 20 名中 7 名以下が、染髪前より滑らか感があると回答

〔すすぎ時の髪の感触（滑らかさ）〕

専門パネル（男性 20 名）により、各試料を実際に使用し、官能試験を行った。頭髪をシャンプーで洗髪後、約 3 g の試料を毛髪に塗布し、5分間放置後、約 40°C のお湯で洗い流した。そのすすぎ時の髪の感触を下記評価基準により評価した。

（評価基準）

◎： 20 名中 16 名以上が、すすぎが滑らかと回答

○： 20 名中 $12 \sim 15$ 名が、すすぎが滑らかと回答

△： 20 名中 $8 \sim 11$ 名が、すすぎが滑らかと回答

×： 20 名中 7 名以下が、すすぎが滑らかと回答

〔安定性（粘度）〕

試料製造1時間後の粘度（ 30°C ）をB型粘度計（ 12 rpm/min ）により測定した。

またこれとは別に、試料製造後、 45°C 恒温槽にて28日間保存した後の試料を、 30°C 恒温槽に1時間保存した後、 30°C にてB型粘度計（ 12 rpm/min ）により測定した。

次式により粘度の変化率を算出し、下記評価基準に従って評価した。

粘度の変化率 = （ 45°C 、28日間保存後の粘度） / （製造1時間後の粘度）

（評価基準）

- ： 粘度の変化率 0.8～1
- △： 粘度の変化率 0.6以上0.8未満
- ×： 粘度の変化率 0.6未満

〔安定性（濁り、沈殿、分離）〕

製造後の試料を45℃、25℃、－5℃の各温度の恒温槽に28日間保存した後の状態を目視で観察し、下記評価基準に従って評価した。

（評価基準）

- ： 各温度水準の試料とも濁り、沈殿、分離を生じなかった
- △： いずれか1つの温度水準の試料が濁り、沈殿、分離を生じた
- ×： いずれか2つ以上の温度水準の試料が濁り、沈殿、分離を生じた

〔皮膚への汚着の程度〕

専門パネル（女性20名）により、各試料を実際に使用し、官能試験を行った。頭髮をシャンプーで洗髪後、約3gの試料を毛髪に塗布し、3分間放置後、約40℃のお湯で洗い流して、タオルで手の水を拭き取って、皮膚への汚着の程度を下記評価基準により評価した。

（評価基準）

- ◎： 20名中16名以上が、皮膚への汚着の程度が許容範囲内と回答
- ： 20名中12～15名が、皮膚への汚着の程度が許容範囲内と回答
- △： 20名中8～11名が、皮膚への汚着の程度が許容範囲内と回答
- ×： 20名中7名以下が、皮膚への汚着の程度が許容範囲内と回答

表 1

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
N-ステアロイル-N-メチルタウリンナ トリウム	2.0	—	—	0.1	1.0
ココイルイセチオン酸ナトリウム	—	2.0	—	—	—
N-バルミトイルタウリンナトリウム	—	—	2.0	—	—
ステアリル硫酸ナトリウム	—	—	—	2.0	—
ステアリルアルコール	8.0	8.0	8.0	—	—
ベヘニルアルコール	—	—	—	2.5	5.0
ジメチルポリシロキサン (6 c s)	2.0	2.0	2.0	—	2.0
ジメチルポリシロキサン乳化重合物 (*)	2.0	2.0	2.0	2.0	—
黒色 4 0 1 号	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紫色 4 0 1 号	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
黄色 4 号	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ベンジルアルコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
クエン酸	適量	適量	適量	適量	適量
防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量	適量	適量
精製水	残余	残余	残余	残余	残余
pH	3.0	3.5	3.3	2.5	2.8
使用後の髪感触 (滑らかさ)	◎	◎	◎	○	◎
すすぎ時の髪感触 (滑らかさ)	◎	◎	◎	○	◎
安定性 (粘度)	○	○	○	○	○
安定性 (濁り、沈殿、分離)	○	○	○	○	○
皮膚への汚着の程度	○	○	○	○	○

表 2

	実施例 6	実施例 7	実施例 8	実施例 9	実施例 10
N-ステアロイル-N-メチルタウリンナ トリウム	5.0	10.0	1.0	1.0	0.1
ココイルイセチオン酸ナトリウム	—	—	1.0	1.0	—
N-パルミトイルタウリンナトリウム	—	—	—	—	—
ステアリル硫酸ナトリウム	—	—	—	—	2.0
ステアリルアルコール	12.5	25.0	5.0	10.0	5.0
ベヘニルアルコール	—	—	—	—	—
ジメチルポリシロキサン (6 c s)	—	—	2.0	2.0	2.0
ジメチルポリシロキサン乳化重合物 (*)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
黒色 4 0 1 号	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紫色 4 0 1 号	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
黄色 4 号	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ベンジルアルコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
クエン酸	適量	適量	適量	適量	適量
防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量	適量	適量
精製水	残余	残余	残余	残余	残余
pH	4.0	4.5	3.0	3.1	3.3
使用後の髪感触 (滑らかさ)	◎	◎	○	○	○
すすぎ時の髪感触 (滑らかさ)	◎	○	◎	◎	◎
安定性 (粘度)	○	○	○	○	○
安定性 (濁り、沈殿、分離)	○	○	○	○	○
皮膚への汚着の程度	◎	◎	○	○	○

表 3

	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
N-ステアロイル-N-メチルタウリン ナトリウム	—	0.01	2.0	2.0	—	—
ココイルイセチオン酸ナトリウム	—	—	—	—	2.0	—
N-パルミトイルタウリンナトリウム	—	—	—	—	—	2.0
ステアリル硫酸ナトリウム	2.0	—	—	—	—	—
ステアリルアルコール	5.0	2.5	50.0	—	—	—
ベヘニルアルコール	—	—	—	—	—	—
ジメチルポリシロキサン (6 c s)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
ジメチルポリシロキサン乳化重合物 (*)	2.0	2.0	2.0	2.0	—	2.0
黒色 4 0 1 号	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紫色 4 0 1 号	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
黄色 4 号	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ベンジルアルコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
クエン酸	適量	適量	適量	適量	適量	適量
防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量	適量	適量	適量
精製水	残余	残余	残余	残余	残余	残余
pH	3.2	3.5	4.7	3.3	3.5	3.7
使用後の髪への感触 (滑らかさ)	◎	×	×	△	×	×
すすぎ時の髪への感触 (滑らかさ)	◎	×	×	×	×	△
安定性 (粘度)	○	×	△	×	×	×
安定性 (濁り、沈殿、分離)	×	×	×	×	×	×
皮膚への汚着の程度	△	△	◎	△	△	△

表 4

	実施例 11	比較例 7	比較例 8	比較例 9	比較例 10
N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム	2.0	—	—	—	—
ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド	—	2.0	—	—	—
ケルトロール	—	—	1.0	1.0	1.0
ベントナイト	—	—	—	0.5	0.5
カルボキシビニルポリマー	—	—	—	—	0.3
ベヘニルアルコール	5.0	5.0	—	—	—
ジメチルポリシロキサン (6 c s)	2.0	2.0	—	—	—
ジメチルポリシロキサン乳化重合物 (*)	2.0	2.0	—	—	—
黒色 4 0 1 号	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
紫色 4 0 1 号	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
黄色 4 号	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
ベンジルアルコール	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
クエン酸	適量	適量	適量	適量	適量
水酸化カリウム	—	—	—	—	適量
防腐剤	適量	適量	適量	適量	適量
香料	適量	適量	適量	適量	適量
精製水	残余	残余	残余	残余	残余
pH	2.0	3.0	3.0	3.2	2.7
使用後の髪感触 (滑らかさ)	◎	○	×	×	×
すすぎ時の髪感触 (滑らかさ)	◎	◎	×	×	×
安定性 (粘度)	○	○	×	○	○
安定性 (濁り、沈殿、分離)	○	×	○	○	○
皮膚への汚着の程度	○	△	×	×	×

表 5

	実施例 1 2	実施例 1 3	実施例 1 4	実施例 1 5
N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム	2.0	2.0	2.0	2.0
セタノール	5.0	5.0	5.0	5.0
ベヘニルアルコール	5.0	5.0	5.0	5.0
ジメチルポリシロキサン (6 c s)	2.0	2.0	2.0	2.0
ジメチルポリシロキサン乳化重合物 (*)	2.0	2.0	2.0	2.0
橙色 2 0 5 号	0.2	0.2	0.2	0.2
黒色 4 0 1 号	0.2	0.2	0.2	0.2
紫色 4 0 1 号	0.1	0.1	0.1	0.1
ベニバナ黄色素	0.2	0.2	0.2	0.2
ベンジルアルコール	4.0	4.0	4.0	4.0
グリコール酸	1.0	—	—	—
乳酸	—	1.0	—	—
リン酸	—	—	0.3	—
酒石酸	—	—	—	1.0
防腐剤	適 量	適 量	適 量	適 量
香料	適 量	適 量	適 量	適 量
精製水	残 余	残 余	残 余	残 余
p H	2.3	2.3	2.4	2.3
使用後の髪の感触 (滑らかさ)	◎	◎	◎	◎
すすぎ時の髪の感触 (滑らかさ)	◎	◎	◎	◎
安定性 (粘度)	○	○	○	○
安定性 (濁り、沈殿、分離)	○	○	○	○
皮膚への汚着の程度	○	○	○	○

表 6

	実施例 1 6
N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム	2.0
ステアリルアルコール	5.0
ベヘニルアルコール	5.0
ジメチルポリシロキサン (6 c s)	2.0
ジメチルポリシロキサン乳化重合物 (*)	2.0
シソ色素	0.2
シコン色素	0.2
赤キャベツ色素	0.1
ベニバナ黄色素	0.2
ベンジルアルコール	4.0
クエン酸	0.3
防腐剤	適 量
香料	適 量
精製水	残 余
p H	2.7
使用後の髪への感触 (滑らかさ)	◎
すすぎ時の髪への感触 (滑らかさ)	◎
安定性 (粘度)	○
安定性 (濁り、沈殿、分離)	○
皮膚への汚着の程度	○

表 1 ～ 6 に示されるように、本発明の染毛料は、酸性染料の染色効果を発揮する強酸性領域であっても、長期間保存した時に、粘度の低下がほとんど乃至まったく見られず、また、濁り、沈殿、分離を生じることがなく、安定性に優れているとともに、すすぎ時に髪のきしみ感がなく、乾燥後に髪がばさつかず、使用感触に優れている。さらに、本発明の染毛料は、使用時の皮膚への汚着の程度が許容範囲内であり、使用後の洗い落としにも手間がかからない。

(実施例 17)

(配 合 成 分)	(重量%)
黒色 401 号	0.2
紫色 401 号	0.3
黄色 4 号	0.1
ベンジルアルコール	5.0
N-ラウロイルタウリンナトリウム	2.0
ステアリルアルコール	5.0
キサンタンガム	1.5
架橋性ポリアクリル酸ナトリウム	0.2
1,3-ブチレングリコール	10.0
コラーゲン加水分解物	0.2
クエン酸	0.4
香料	適 量
イオン交換水	残 余

上記処方で常法により製造した染毛料は、安定性に優れ、染着性と均染性に富み、色もちがよく、べたついた使用感も認められず、さらに洗い流し時とドライ後にきしみ感がなく、また手への汚着の程度も許容範囲内であった。なお、pH は 2.5 であった。

(実施例 18)

(配 合 成 分)	(重量%)
黒色 401 号	0.2
紫色 401 号	0.3
黄色 4 号	0.1
2-フェノキシエタノール	5.0
オクチルポリグリコシド	1.0
N-ラウロイル-N-メチルタウリンナトリウム	2.5
セトステアリルアルコール	10.0
ベントナイト	1.7

ジプロピレングリコール

12.0

クエン酸

1.0

ケラチン加水分解物

0.1

香料

適量

イオン交換水

残余

上記処方で常法により製造した染毛料は、安定性に優れ、染着性と均染性に富み、色もちがよく、べたついた使用感も認められず、さらに洗い流し時とドライ後にきしみ感がなく、また手への汚着の程度も許容範囲内であった。なお、pHは2.2であった。

(実施例19)

(配合成分)

(重量%)

黒色401号

0.2

紫色401号

0.3

黄色4号

0.1

ベンジルアルコール

5.0

ココイルイセチオン酸カリウム

1.0

セチルアルコール

3.0

タマリンドガム

2.5

ベントナイト

3.2

ジメチルポリシロキサン

0.5

N-メチルピロリドン

10.0

クエン酸

4.0

グリセリン

0.5

ポリオキシエチレン(100)硬化ヒマシ油エステル

1.0

シルクプロテイン加水分解物

0.1

香料

適量

イオン交換水

残余

上記処方で常法により製造した染毛料は、安定性に優れ、染着性と均染性に富み、色もちがよく、べたついた使用感も認められず、さらに洗い流し時とドライ

後にきしみ感がなく、また手への汚着の程度も許容範囲内であった。なお、pHは2.1であった。

(実施例20)

(配 合 成 分)	(重量%)
黒色401号	0.2
紫色401号	0.3
黄色4号	0.1
ベンジルアルコール	5.0
ココイルイセチオン酸ナトリウム	1.0
ベヘニルアルコール	6.0
ジメチルポリシロキサン	0.5
N-メチルピロリドン	13.5
リン酸	2.0
グリセリン	0.5
エラスチン加水分解物	0.2
ポリオキシエチレン(100)硬化ヒマシ油エステル	1.0
香料	適 量
イオン交換水	残 余

上記処方で常法により製造した染毛料は、安定性に優れ、染着性と均染性に富み、色もちがよく、べたついた使用感も認められず、さらに洗い流し時とドライ後にきしみ感がなく、また手への汚着の程度も許容範囲内であった。なお、pHは1.8であった。

(実施例21)

(配 合 成 分)	(重量%)
黒色401号	0.2
紫色401号	0.3
黄色4号	0.1
ベンジルアルコール	8.0
N-ミリストイルタウリンナトリウム	5.0

ベヘニルアルコール	15.0
ポリエーテル変性ポリシロキサン	0.5
ジメチルポリシロキサン	0.5
テトラヒドロフルフリルアルコール	12.0
クエン酸	3.0
グリセリン	0.5
カルボキシメチルセルロース	0.1
ポリオキシエチレン (100) 硬化ヒマシ油エステル	1.0
ケラチン加水分解物	0.2
香料	適量
イオン交換水	残余

上記処方で常法により製造した染毛料は、安定性に優れ、染着性と均染性に富み、色もちがよく、べたついた使用感も認められず、さらに洗い流し時とドライ後にきしみ感がなく、また手への汚着の程度も許容範囲内であった。なお、pHは2.5であった。

(実施例22)

(配合成分)	(重量%)
黒色401号	0.02
紫色401号	0.03
黄色4号	0.01
ベンジルアルコール	3.0
ステアロイルイセチオン酸ナトリウム	4.0
ステアリルアルコール	10.0
クエン酸	0.6
グリセリン	0.5
ポリオキシエチレン (100) 硬化ヒマシ油エステル	0.7
1,3-ブチレングリコール	15.0
四級化コラーゲン加水分解物	0.2
香料	適量

イオン交換水

残 余

上記処方で常法により製造した染毛料は、安定性に優れ、染着性と均染性に富み、色もちがよく、べたついた使用感も認められず、さらに洗い流し時とドライ後にきしみ感がなく、また手への汚着の程度も許容範囲内であった。なお、pHは4.0であった。

(実施例23)

(配 合 成 分)

(重量%)

黒色401号	0.02
紫色401号	0.03
黄色4号	0.01
ベンジルアルコール	3.0
N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム	3.0
ステアリルアルコール	8.0
ポリエーテル変性ポリシロキサン	0.2
ジメチルポリシロキサン	0.5
テトラヒドロフルフリルアルコール	8.7
クエン酸	0.6
グリセリン	0.5
オクタメチルシクロテトラシロキサン	3.0
ポリオキシエチレン(100)硬化ヒマシ油エステル	0.7
1,3-ブチレングリコール	15.0
キサンタンガム	0.5
ベントナイト	0.3
四級化シルクプロテイン加水分解物	0.2
香料	適 量
イオン交換水	残 余

上記処方で常法により製造した染毛料は、安定性に優れ、染着性と均染性に富み、色もちがよく、べたついた使用感も認められず、さらに洗い流し時とドライ後にきしみ感がなく、また手への汚着の程度も許容範囲内であった。なお、pH

は3.8であった。

(実施例24)

(配 合 成 分)	(重量%)
黒色401号	0.02
紫色401号	0.03
黄色4号	0.01
ベンジルアルコール	5.0
N-ステアロイル-N-メチルタウリンナトリウム	4.8
セチルアルコール	10.0
ベヘニルアルコール	4.6
ジメチルポリシロキサン	4.5
オクタン酸セチル	3.0
クエン酸	0.42
イソプロピレングリコール	5.0
メチルパラベン	0.1
香料	適 量
イオン交換水	残 余

上記処方で常法により製造した染毛料は、安定性に優れ、染着性と均染性に富み、色もちがよく、べたついた使用感も認められず、さらに洗い流し時とドライ後にきしみ感がなく、また手への汚着の程度も許容範囲内であった。なお、pHは4.2であった。

産業上の利用可能性

以上詳述したように本発明によれば、酸性染料の染色効果を発揮する強酸性領域(pH1.5~4.5)であっても安定であり、適度な粘性を有し、さらに使用感触に優れ、かつ使用後の洗い落としにも手間がかからない染毛料が提供される。

請求の範囲

1. (A) 下記一般式 (I)



(式中、 R_1CO- は平均炭素原子数10～22の飽和または不飽和の脂肪酸残基(アシル基)を示し； a は $-O-$ または $-NR-$ (ただし、 R は水素原子、または炭素原子数1～3のアルキル基を示す)を示し； M_1 は水素原子、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、アンモニウムまたは有機アミン類を示し； n は1～3の整数を示す)

で表される長鎖アシルスルホン酸塩型陰イオン性界面活性剤を0.1～10.0重量%、(B) 脂肪族アルコールを0.25～25.0重量%、並びに(C) 酸性染料および/または天然色素を含有する染毛料。

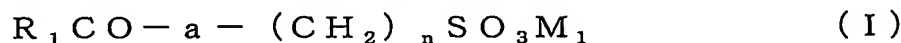
2. (A) 成分：(B) 成分＝1：2.5～1：50(重量比)である、請求項1記載の染毛料。

3. (C) 成分を0.001～2.0重量%含有する、請求項1記載の染毛料。

4. 染毛料のpHが1.5～4.5である、請求項1記載の染毛料。

[2003年5月21日 (21. 05. 03) 国際事務局受理：
出願当初の請求の範囲1及び2；他の請求の範囲は変更なし。]

1. (補正後) (A) 下記一般式 (I)



(式中、 R_1CO- は平均炭素原子数10～22の飽和または不飽和の脂肪酸残基(アシル基)を示し； a は $-O-$ または $-NR-$ (ただし、 R は水素原子、または炭素原子数1～3のアルキル基を示す)を示し； M_1 は水素原子、アルカリ金属類、アルカリ土類金属類、アンモニウムまたは有機アミン類を示し； n は1～3の整数を示す)

で表される長鎖アシルスルホン酸塩型陰イオン性界面活性剤を0.1～10.0重量%、(B) 脂肪族アルコールを0.25～25.0重量%、
(C) 酸性染料および／または天然色素、並びに (D) 非揮発性シリコーンの乳化物を含有する染毛料。

2. (補正後) さらに、ベンジルアルコールを含有し、(A) 成分：(B) 成分＝1：2.5～1：50(重量比)である、請求項1記載の染毛料。

3. (C) 成分を0.001～2.0重量%含有する、請求項1記載の染毛料。

4. 染毛料のpHが1.5～4.5である、請求項1記載の染毛料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP02/00586

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ A61K7/13

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ A61K7/00-50

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2001-213737, A (San-Ei Chemical Industries, Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Example 24 (Example 8) & JP 2002-3344 A	1-4
X	JP, 2001-213738, A (San-Ei Chemical Industries, Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Example 25 (Example 12) (Family: none)	1-4
X	JP, 2001-213739, A (San-Ei Chemical Industries, Ltd.), 07 August, 2001 (07.08.01), Example 12 (Example 7) (Family: none)	1-4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 March, 2002 (26.03.02)	Date of mailing of the international search report 09 April, 2002 (09.04.02)
--	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP02/00586

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 2001-89335, A (San-Ei Chemical Industries, Ltd.), 03 April, 2001 (03.04.01), Comparative Example 12 (Family: none)	1-4
X	KR, 123072, B1 (LG Chemical Co., Ltd.), 13 November, 1997 (13.11.97), Full text (Family: none)	1-4

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ A61K7/13

B. 調査を行った分野
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl.⁷ A61K7/00-50

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAPLUS (STN), REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-213737 A (三栄化学株式会社) 2001.08.07 実施例 24 (実施例 8) を参照 &JP 2002-3344 A	1-4
X	JP 2001-213738 A (三栄化学株式会社) 2001.08.07 実施例 25 (実施例 12) を参照 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

26.03.02

国際調査報告の発送日

09.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

高岡 裕美



4P

9737

電話番号 03-3581-1101 内線 3492

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-213739 A (三栄化学株式会社) 2001.08.07 実施例 1 2 (実施例 7) を参照 (ファミリーなし)	1-4
X	JP 2001-89335 A (三栄化学株式会社) 2001.04.03 比較例 1 2 を参照 (ファミリーなし)	1-4
X	KR 123072 B1 (LG Chemical Co., Ltd.) 1997.11.13 文献全体 (ファミリーなし)	1-4